(1) Veröffentlichungsnummer:

0 044 955 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (21) Anmeldenummer: 81105004.6
- 22 Anmeldetag: 27.06.81

(a) Int. Cl.³: **A 01 N 25/02,** A 01 N 47/22 // (A01N47/22, 43/58)

30 Priorität: 24.07.80 DE 3027959

- (7) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)
- Weröffentlichungstag der Anmeldung: 03.02.82 Patentblatt 82/5
- Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
 SE
- Erfinder: Kleuser, Dieter, Dr., Pierstrasse 4, D-6710 Frankenthal (DE) Erfinder: Pawliczek, Josef Bernd, Dr., Carl-Goerdeler-Strasse 22, D-6720 Speyer (DE) Erfinder: Oeser, Heinz-Guenter, Mohngasse 25, D-6711 Dirmstein (DE)

- 54 Flüssige Herbizidmischung.
- Flüssige Herbizidmischung auf der Grundlage eines Pyridazonderivats und eines Biscarbamats in Form einer Lösung der Wirkstoffe in einem Säureamid der allgemeinen Formel

$$R^1$$
-C-N R^2

in der

 R^1 einen Alkylrest mit bis zu 8 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch Methyl oder Äthyl substituierten Phenylrest und

 R^2 , R^3 je einen Alkylrest mit zusammen bis zu 8 C-Atomen bedeuten und das Säureamid insgesamt 8 bis 15 C-Atome enthält.

10

15

30

35

Flüssige Herbizidmischung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine flüssige Herbizidmischung auf der Grundlage eines Pyridazonderivats und eines Bicarbamats, die in einem Säureamid gelöst sind.

Es ist bekannt, 1-Phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-(6) (Chloridazon) als Herbizid zu verwenden (DE-PS 1 105 232, GB-PS 871 674). Es ist ferner bekannt, das 3-Methoxy-carbonylaminophenyl-N-(3'-methyl-phenyl)-carbamat (Phenmedipham) als Herbizid zu verwenden (DE-PS 1 567 151, GB-PS 1 173 753). Es ist ferner bekannt, eine Mischung aus Chloridazon und Phenmedipham als Herbizid zu verwenden (DE-PS 1 642 216). Es ist ferner bekannt, Chloridazon in N-Methylpyrrolidon zu lösen (DE-PS 1 216 010). Ferner ist es bekannt, die Mischung aus Chloridazon und Phenmedipham in einer Mischung aus N-Methylpyrrolidon und Morpholin zu lösen (DE-PS 1 642 216).

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums von herbiziden Wirkstoffen kann man zur Herstellung einer Mischung zwei oder mehrere Formulierungen von zwei oder mehr Einzelwirkstoffen in einem Gefäß mischen (Tankmischung) oder in einer Fertigformulierung die Mischung der Wirkstoffe verwenden.

Eine Tankmischung ist die auf die Anwendungskonzentration eingestellte wäßrige Verdünnung aus der Mischung der beiden Formulierungen der beiden Wirkstoffe, die in Form eines Emulsionskonzentrats (flüssig), als Suspensionskonzentrat (Flowable) (flüssig-fest) oder als Spritzpulver (Wettable Powder) (fest) vorliegen können. Bei solchen Tankmischungen bereitet die Mischverträglichkeit der verwendeten Formulierungen häufig Schwierigkeiten. Da die Formulierungsart durch die chemisch-physikalischen Eigen-Sws/BL

Eigenschaften die Auwahl der Lösungsmittel und der Hilfsstoffe, z.B. Emulgatoren, Dispergiermittel, Netzmittel. Bei zwei unterschiedlichen, ja selbst bei gleichen Formulierungsarten kann es deshalb zu Unverträglichkeiten in der Tankmischung kommen. Die Folgen sind u.a. Aufrahmung, Koagulation, Aggregation, Ausfällung, die es unmöglich machen, die Mischung auszubringen (zu verspritzen).

Bei einer Fertigformulierung einer Mischung geht man 10 dagegen von einer Formulierung mit mindestens zwei Wirkstoffen aus, die zusammen, als Emulsionskonzentrat, als Suspensionskonzentrat (Flowable) oder als Spritzpulver (Wettable Powder) formuliert, vorliegen können. Diese Formulierungen können durch Verdünnung mit Wasser direkt 15 in Spritzbrühen mit der gewünschten Anwendungskonzentration überführt werden. Dabei ist prinzipiell jede Kombination von verschiedenen Wirkstoffarten möglich. Die Formulierung zweier oder mehrerer Wirkstoffe nach einer Formulierungsart wird jedoch durch Unterschiede beispiels-20 weise in den Löslichkeiten, den Schmelzpunkten, den spezifischen Gewichten sowie in der Stabilität erheblich beeinflußt bzw. unmöglich gemacht. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, ein geeignetes, einheitliches Hilfsstoffsystem, wie Emulgatoren, Netzmittel oder Dispergier-25 mittel für die zu mischenden Wirkstoffe zu finden.

Als besonders schwierig erweist sich hierbei die Flüssigformulierung (Emulsionskonzentrat) zweier oder auch
mehrerer fester Wirkstoffe, die extrem unterschiedliche
Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln aufweisen,
wobei zusätzlich aus Gründen der Stabilität einer der
Wirkstoffe die Auswahl der Lösungsmittel schon von vorneherein sehr begrenzt sein kann. Eine weitere Schwierigkeit

Tliegt in der Emulsionsstabilität solcher Mischungen, da z.B. die Kristallisationsneigung der verschiedenen Wirkstoffe in den Spritzbrühen aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten bei der Anwendung (Spritzung) störend wirken kann. Die Kristalisationsneigung der Wirk-5 stoffe wird erhöht, je besser die Lösungsmittel in Wasser löslich sind, weil sich bei der Verdünnung dieser Lösungsmittel mit Wasser keine Emulsion sondern eine wäßrige Lösung bildet, in der die Wirkstoffe nicht mehr löslich sind und daher zur Auskristallisation neigen. 10 Die genannten Schwierigkeiten treten insbesondere bei den bekannten herbizid gut wirksamen Mischungen von Chloridazon mit Phenmedipham auf (DE-PS 1 642 216). Gegenstand der vorliegenden Erdindung sind daher flüssige Herbizidmischungen in Form stabiler Emulsionskon-15 zentrate (EC) von Pyridazonderivaten mit Biscarbamaten in einem Lösungsmittel.

Die Pyridazonderivate lassen sich nur in extrem polaren, für EC-Formulierungen wenig geeigneten Lösungsmitteln wie 20 Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylsulfoxid in ausrechender Menge lösen, während Biscarbamate zwar sehr gut löslich aber extrem instabil in den genannten Lösungsmitteln sind, und nur in Isophoron oder Cyclohexanon ausreichend stabil formulierbar sind, wobei diese 25 Lösungsmittel Pyridazonderivate aber nicht oder kaum lösen und daher für diese Verbindungen ungeeignet sind. Mischungen aus beiden Lösungsmittelarten sind zwar prinzipiell möglich, doch muß dabei der Anteil an der polaren Komponente so hoch gewählt werden, daß man wieder in den Be-30 reich mangelnder Stabilität der Biscarbamate oder der schlechten Löslichkeit der Pyridazonderivate gerät.

H₂0-Löslichkeit

Tabelle 1:

Beispiele für Löslichkeit von Chloridazon und einem Biscarbamat

5 Substanz 1: Chloridazon

10

Substanz 2: Biscarbamat

Lösungsmittel Löslichkeit in %

20

25

	Lösung be peratur	anz in 100 g ei Raumtem- (RT 20°C) 1 Substanz 2	dés Lösungsm (%) Gew.% Lö mittel in Wa (%)	sungs-
Isophoron	6,0	33,7	1,2	
Cyclohexanon	7,0	35,0	3-4	
N-Methylpyrrolido	n 22,5	30,8	100	
Dimethylsulfoxid	29,3	55,3	100	
Dimethylformamid	22,1	47,2	100	

In der Tabelle 2 wird die Wirkstoffstabilität der oben genannten Substanz 2 in verschiedenen Lösungsmitteln als Beispiel aufgeführt. Die Substanz 1 zeigt in diesen Lösungsmitteln hinsichtlich der Stabilität keine Schwie-

5

25

30

35

rigkeiten. Die Konzentration an Wirkstoff war bei diesen Untersuchungen 0,002 molar. Die Analyse wurde mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) durchgeführt.

Tabelle 2: Wirkstoffstabilität der Substanz 2 (Biscarbamat)

	Lösungsmittel	Temperatur	· Abbau in Abhängigke	eit vo	n der Zeit
10	N-Methylpyr- rolidon (rein	30°C	Wirkstoffgehalt Gew.%	100	96,7 76,3
	0,05 % H ₂ 0)		Abbauzeit (min)	5	30 210
	_	50 ⁰ C	Wirkstoffgehalt (%)	92,3	76,5 52,8
			Abbauzeit (min)	5	20 60
15	Dimethylfor- mid (technisch)	50 ⁰ C	Wirkstoffgehalt (%) Abbauzeit (min)		
•	•	70°c	Wirkstoffgehalt (%)	98,5	87,2 57,4
			Abbauzeit (min)	7	30 63
		80°c	Wirkstoffgehalt (%)	85,4	54,7 32,9
			Abbauzeit (min)	7	23 37
20	Isophoron	80 ⁰ c	Wirkstoffgehalt (%)		
			Abbauzeit (Std)	24	

Berücksichtigt man, daß Formulierungen durchaus über einen Zeitraum von 1 - 2 Jahren bei Temperaturen von 30 bis 40°C lagerstabil sein sollen, so verdeutlichen die obengefundenen Daten die Schwierigkeit, eine Fertigformulierung aus Pyridazonen mit Biscarbamaten herzustellen. Eine weitere, ebenfalls zu beachtende Schwierigkeit liegt in der Auswahl eines geeigneten Hilfsmittelsystems, wie Emulgatoren und Netzmitteln, das die Stabilität der Biscarbamate nicht zusätzlich negativ beeinflussen darf.

So zeigt die Fertigformulierung, die in der DE-PS 1 642 216 unter Beispiel 6/I aufgeführt ist und das wenig geeignete

N-Methylpyrrolidon neben Morpholin enthält, ein schlechtes Laberstabilitätsverhalten.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zweier Formulierungen mit den Wirkstoffen Chloridazon (Substanz 1) und Phenmedipham als Beispiele zusammgengefaßt.

Es wurde der Abbau des Phenmedipham bei verschiedenen Temperaturen verfolgt.

10

15

20

25

0. Z. 0050/034577

5		נו	1		i				
10		Phenmed1pham-Abbau Wirkstoffgehalt		4°0 %	30,8 %	16,4 %	12,8 %	3,21 % total abgebaut	•
15		Phenmed: Zeit	4 Wochen	WOCILEII	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	1 Stunden 2 Stunden	
20	' <u>Tabelle 3</u> : Wirkstoffabbau in Formulierungen	Temperatur	Rt E00,		50°c			70°c	
25	offabbau 1n			_[2) Lformamid		lidon	[2)	·	,16,
30	le 3: Wirkst	tur	50 Phenmedipham 150 Chloridazon	50 Emulgiermittel ²⁾ ad 1000 g Dimethylfo	167 Chloridazon	83 Phenmedipham 300 N-Methylpyrrolid	24 Morpholin 100 Emulgiermittel ²⁾	326 Cyclohexanon- Destillations- rückstände	vgl. DE-PS 16 42 216 Beispiel 6/I
35	r Tabel	Rezeptur (g/1)	50 P 150 C	50 E ad 10	167 C	83 P 300 N	24 M 100 E	326 C	vgl. Beisp

1) ethoxyllertes Isooctylphenol

2) ethoxyllertes Rizinusöl

tische Zwecke.

5

10

20

30

35

Fine deutliche Verbesserung der Stabilität des Phenmediphams erhält man zwar durch eine Mischung aus Dimethylformamid und Isophoron anstelle des Dimethylformamids
allein (Wirkstoffgehalt nach 4 Wochen bei 50°C ca.
60 %), doch ist diese keinesfalls ausreichend für prak-

Auf Grund der oben gefundenen Daten sollten also für eine Fertigformulierung Lösungsmittel verwendet werden, die folgende Bedingungen erfüllen:

- a) geringe Wasserlöslichkeit (= geringe Kristallisationsneigung der Wirkstoffe)
- b) gute Biscarbamatstabilität
- c) relativ gutes Lösungsvermögen für Pyridazonderivat und Biscarbamat

Es wurde gefunden, daß eine flüssige Herbizidmischung auf der Grundlage eines Pyridazonderivats und eines Biscarbamats die obengenannten Bedingungen erfüllt, wenn sie eine Lösung der Wirkstoffe in einem Säureamid der allgemeinen Formel

$$R^{1} - C - N - R^{2}$$

enthält, in der R¹ einen Alkylrest mit bis zu 8 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch Methyl oder Äthyl substituieren Phenylrest und R², R³ je einen Alkylrest mit zusammen bis zu 8 C-Atomen bedeuten und das Säureamid insgesamt 8 bis 15 C-Atome enthält. Beispiele von Säureamiden sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Bestimmt wurden die Löslichkeiten der Substanzen 1 (Chloridazon) und 2 (Biscarbamat) wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind, sowie die Wasserlöslichkeit der Lösungsmittel.

Die Herstellung der in Tabelle 4 aufgeführten Amide erfolgte in bekannter Weise durch die Umsetzung der Säurechloride mit den entsprechenden Aminen unter Zusatz von Hilfsbasen.

=

10	Säureamiden bei Rt	Wasserlöslichkeit der Lösungsmittel (%)	9*0	1,7	1,1	£ °0
20	in	t in (%) Substanz 2 on) (Biscar- bamat)	39,9	37,0	43,8	45,4
	Substanzen 1 und 2	Löslichkeit in Substanz 1 Subs (Chloridazon) (8,7	13,5	12,2	7,8
25	der					
30	Tabelle 4: Löslichkeiten der	Strukturformel	$nc_3 \frac{c_{H_3}}{r_7 - c_{-N}} - \frac{c_{H_3}}{c_{H_3}}$	$c_{H_3} \xrightarrow{c_{H_3}} c_{H_3}$	$c_{H_3-c_{-N}}$	$c_{2}^{H_{5}} - c_{-N}^{C_{4}}$
35	Tabe	Nr•	1	α	· m	⇒ 1

d	,	

		1) - 1				
10		Wasserlöslichkeit der Lösungsmittel (%)	1,1	1,2	1,5	1,6
15		Wası				
20		t in (%) Substanz 2 on) (Biscar- bamat)	41,6	0,64	38,8	45,5
		Löslichkeit in (%) Substanz 1 Substanz (Chloridazon) (Bisc	10,8	8,1	10,4	9,6
25						
30	Tabelle 4 Forts.	Strukturformel	$nc_3H_7 - c-N$ c_2H_5 c_2H_5	$^{0}_{1-c_{3}^{H}_{7}-c_{-N}}$	$n-c_3H_7-c-N$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
35	Tabe	Nr.	22	9	7	æ

10		in (%) Wasserlöslichkeit ubstanz 2 der Lösungsmittel) (Biscar- (%) bamat)	29,1 1,5	39,5	2°2 中*62	33,3 0,5
20		Löslichkeit in (%) Substanz l Substanz 2 (Chloridazon) (Biscar- bamat)	. 10,8	10,8	9,8	8,3
30	Tabelle 4 Forts.	Strukturformel	$n-c_{4}H_{9}-cH-c-N$ $c_{2}H_{5}$ cH_{3}	$\left\langle \bigcirc \right\rangle_{-\stackrel{\circ}{C}-N} \left\langle \stackrel{\circ}{C_2}^{H_5} \right\rangle$	$ \begin{array}{c} 0 & c_2 H_5 \\ \hline $	$\left\langle \bigcirc \right\rangle_{-C-N}^{0}$
35	Tab	Nr.	σ.	01	=	(

Wasserlöslichkeit der Lösungsmittel (%) 10 15 Löslichkeit in (%)
Substanz 1 Substanz 2
(Chloridazon) (Biscarbamat) 20 25 Strukturformel · Tabelle 4 Forts. 30 Nr. 35

Pyridazondervate sind beispielsweise Chloridazon, 5-Amino-4-brom-2-phenyl-3(2H-)pyridazinon. Biscarbamate sind beispielsweise Phenmedipham, (3-Chlor-4-fluorphenyl)-carbaminsäure-3[(ethoxycarbonyl)amino]phenylester; (3,4-Tri-fluorphenyl)carbaminsäure-3-[(ethoxycarbonyl)amino]phenylester.

Da die Löslichkeit von festen Wirkstoffen in Emulsionskonzentraten auch bei niedrigeren Temperaturen, beispielsweise bis -5°C, gewährleistet sein sollte, kann es aus Kältestabilitätsgründen nötig sein, bei einigen der in Tabelle 4 aufgeführten Lösungsmitteln polare Zusatzlösungsmittel in einer Menge bis zu 10 bis 15 % (Gew.%) zuzusetzen. Als günstigstes Lösungsmittel erwies sich hierbei das Dimethylsulfoxid.

Als Emulgatoren werden die im Pflanzenschutz üblichen nichtionogenen bzw. anionaktiven Produkte eingesetzt. Solche Emulgatoren sind beispielsweise ethoxyliertes Rizinusöl, Ca-Salz der Dodecylbenzolsulfonsäure, ethoxyliertes Ölsäuremonoäthanolamid, ethoxyliertes Isooctylphenol. Netzmittel sind beispielsweise ethoxyliertes Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenolpolyglykolether.

25

30

10

15

20

Die flüssigen Herbizidmischungen gemäß der Erfindung enthalten beispielsweise 80 bis 150 g Pyridazonderivat je Liter Flüssigkeit, insbesondere 100 bis 120 g pro Liter. Die flüssigen Herbizidmischungen gemäß der Erfindung enthalten ferner beispielsweise 50 bis 100 g Biscarbamat pro Liter Flüssigkeit, insbesondere 70 bis 90 g pro Liter. Sie enthalten beispielsweise 30 bis 100 g Emulgiermittel je Liter Flüssigkeit, insbesondere 40 bis 60 g je Liter. Sie enthalten ferner beispielsweise 50 bis 120 g Netzmit-

tel je Liter Flüssigkeit, insbesondere 90 bis 110 g je Liter.

Beispiel 1:

5

In der folgenden Tabelle sind die Stabilitätsuntersuchungen von Phenmedipham bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Zeit zusammengefaßt. Es wurden 500 mg technischer Wirkstoff in 25 ml Lösungsmittel gelöst, die Lösungen bei der entsprechend gewählten Temperatur 24 Stunden gelagert und der Restwirkstoffgehalt analytisch mit Hilfe der HPLC-Methode bestimmt.

15

10

20

25

35	25 30	25	20	15	10
Tabelle 5					
Lösungsmittel	.el	.	Restwi Temperatur	rkstoff an Ze1t	Restwirkstoff an Phenmedipham eratur Zeit Wirkstoffgehalt
Isophoron			50°c 70°c	24 Std. 24 Std.	99,3 %
Dimethylformamid	mam1d		50°c 70°c	24 Std. 24 Std.	9,3 % n.n. (nicht nachweisbar)
2-Äthylhexancarbonsäu (Nr. 9 aus Tabelle 4)	2-Äthylhexancarbonsäureamid (Nr. 9 aus Tabelle 4)		50°c 70°c	24 Std. 24 Std.	98,1 %
N,N-Dipropylbuttersäu (Nr. 7 aus Tabelle 4)	N,N-Dipropylbuttersäureamid (Nr. 7 aus Tabelle 4)		50°c 70°c	24 Std. 24 Std.	100,0 % 97,6 %
N,N-Diäthyl-3 carbonsäuream Tabelle 4)	-3-methyl-benzol-amid (Nr. 11 aus	1	50°c 70°c	24 Std. 24 Std.	95,5 % 60,0 %

Beispiel 2

Es wurde ein Emulsionskonzentrat folgender Zusammensetzung hergestellt:

5

10

120 g/l Chloridazon

80 g/l Phenmedipham

100 g/l Dimethylsulfoxid

100 g/l Netzmittel (Isooctylphenol x 5,7 E0 (Ethylenoxid))

50 g/l Emulgiermittel (Isooctylphenol x 25 PO (Propylenoxid) x 40 EO)

ad 1000 ml 2-Äthylhexancarbonsäure-N,N-dimethylamid

Die Lagerung dieses Emulsionskonzentrates bei 50°C für 4 Wochen zeigte nur einen geringfügigen Abbau des Phenmediphams.

Die Prüfung der Emulsionsstabilität einer durch Verdünnung des Emulsionskonzentrats mit Wasser hergestellten 0,5 oder 2,0%igen wäßrigen Emulsion über einen Zeitraum von 6 Stunden bei Raumtemperatur zeigte 0,4 bis 0,6 ml Bodensatz.

Beispiel 3

25

30

Entsprechend dem Beispiel 2 wurde ein Emulsionskonzentrat hergestellt, dem jedoch noch zusätzlich 3 g/l N-Isopropylsulfaminsäure zugesetzt wurde. Die Lagerung bei 50°C über 4 Wochen zeigte keinen Abbau der Biscarbamates Phenmedipham.

Beispiel 4

Es wurde ein Emulsionskonzentrat folgender Zusammensetzung hergestellt:

75 g/l Phermedipham
100 g/l Netzmittel (Isooctylphenol x 5,7 E0
(Ethylenoxid))
5 g/l Emulgiermittel (Isooctylphenol x 25 P0
(Propylenoxid) x 40 E0)
1 g/l Bromessigsäure
ad 1000 ml N,N-Diäthyl-3-methyl-benzolcarbonsäureamid

Die Stabilitätsuntersuchung des Phenmedipham bei Lagerung der Formulierung bei 50°C über einen Zeitraum von einem halben Jahr zeigte keinen Abbau.

Beispiel 5

15

Es wurde ein Emulsionskonzentrat folgender Zusammensetzung hergestellt:

Nach vierwöchiger Lagerung bei 50°C zeigte sich kein Biscarbamatabbau.

30.

Die Überprüfung der Emulsionsstabilität einer 0,5 oder 2,0 %igen wäßrigen Emulsion zeigte nach 6 Stunden bei Raumtemperatur geringfügig Bodensatz.

5 Beispiel 6

Entsprechend dem Beispiel 4 wurde ein Emulsionskonzentrat aus Chloridazon und Phenmedipham hergestellt, jedoch anstelle des N,N-Diäthyl-3-methyl-benzolcarbonsäureamids Dimethylformamid eingesetzt. Nach halbjähriger Lagerung der Formulierung bei 50°C zeigte sich hierbei ein Wirkstoffabbau des Phenmedipham von 36 %.

15

10

20

25

10

15

Patentansprüche

1. Flüssige Herbizidmischung auf der Grundlage eines Pyridazonderivats und eines Biscarbamats dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Lösung der Wirkstoffe in einem Säureamid der allgemeinen Formel

enthält, in der

 ${\bf R}^1$ einen Alkylrest mit bis zu 8 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch Methyl oder Äthyl substituierten Phenylrest und ${\bf R}^2$, ${\bf R}^3$ je einen Alkylrest mit zusammen bis zu 8 C-Atomen bedeuten und das Säureamid insgesamt 8 bis 15 C-Atome enthält.

- 20 2. Herbizidmischung nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeich-net</u>, daß das Säureamid bis zu 5 Gew.% in Wasser lös-lich ist.
- 3. Herbizidmischung nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeich-</u>
 25 <u>net</u>, daß das Pyridazonderivat die allgemeine Formel

$$H_2N$$
 N N N

30

hat, wobei X Chlor oder Brom bedeutet.

14. Herbizidmischung nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeich</u>net, daß das Biscarbamat die allgemeine Formel

hat, wobei X Sauerstoff oder Schwefel und

R¹ einen mono- oder disubstituierter Phenylrest mit
den Substituenten Methyl, Äthyl oder Halogen und R²

Methyl oder Äthyl bedeutet.

- 5. Herbizidmischung nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß der Wirkstoffgehalt im Säureamid für das Pyridazonderivat 80 bis 150 g pro Liter und für das Biscarbamat 50 bis 100 g pro Liter beträgt.
- 6. Herbizidmischung nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeich-</u>
 net, daß sie 30 bis 100 g Emulgiermittel pro Liter
 und 50 bis 120 g Netzmittel pro Liter enthält.
- 7. Herbizidmischung nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeich-net</u>, daß sie eine Mischung aus Chloridazon und Phen-medipham enthält.

30



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 81 10 5004

	EINSCHLÄ	GIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokumen maßgeblichen Teile	ts mit Angabe, soweit erforderlich, der	betrifft Anspruch	7
	<u>US - A - 3 342</u> al.) * Ansprüche *	673 (H.A. KAUFMAN et	1-7	A 01 N 25/02 47/22// (A 01 N 47/22 43/58)
D	FR - A - 1 558 * Seite 1 * & DE - A - 1 64		1-7	
ע ע	& GB - A - 1 20 & US - A - 3 81 & CH - A - 498	3 511 0 751		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.*)
	& BE - A - 709	065		A 01 N 25/02 43/58 47/22
				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung
	Der vorliegende Recherchent	pericht wurde für alle Patentansprüche erste	ellt.	D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
Recherche	enort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	<u> </u>
	Den Haag 503.1 06.78	27-10-1981		DECORTE